# THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD

# **Best Available Images**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

**BLACK BORDERS** 

TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

**FADED TEXT** 

**BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT** 

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE

VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS

UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE COPY. AS RESCANNING WILL NOT CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT REPORT THE IMAGES TO THE PROBLEM IMAGE BOX.

DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv. 007668766 WPI Acc No: 1988-302698/ 198843 XRAM Acc No: C88-133963 polyEpoxy resin with reduced water adsorbence - contains polyepoxy gps. and polyvinyl gps., and is used in paints, coating materials etc. Patent Assignee: DAICEL CHEM IND LTD (DAIL ) Number of Countries: 001 Number of Patents: 002 Patent Family: Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week JP 63221121 A 19880914 JP 8753670 19870309 198843 B A B2 19950322 JP 8753670 JP 95025864 Α 19870309 199516 Priority Applications (No Type Date): JP 8753670 A 19870309 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes JP 63221121 Α JP 95025864 B2 6 C08G-059/02 Based on patent JP 63221121 Abstract (Basic): JP 63221121 A Epoxy resin has a unit of formula (I) or (II) where a ratio of epoxy gps/vinyl gps. is 1.0-4.0. Resin is pref. prepd. by polymerising 4-vinylcyclohexene oxide and cpds. contg. epoxy gp.. USE/ADVANTAGE - Epoxy resin has reduced water absorbancy and good resistance to heat, water and weather. It is used for paints, coating materials or moulding material, and esp. for sealing semiconductor. 0/0 Title Terms: POLYEPOXIDE; RESIN; REDUCE; WATER; ADSORB; CONTAIN; POLYEPOXIDE; GROUP; POLYVINYL; GROUP; PAINT; COATING; MATERIAL Derwent Class: A21; A85; G02 International Patent Class (Main): C08G-059/02 International Patent Class (Additional): C08G-059/34 File Segment: CPI Manual Codes (CPI/A-N): A05-A05; A05-H; G02-A02G Plasdoc Codes (KS): 0013 0204 0218 0226 1277 1279 1282 1609 1613 1999 2002 2014 2015 2020 2177 2178 2182 2197 2198 2299 2300 2302 2325 2332 2368 2462 2493 2542 2545 3251 2600 2605 2609 2718 2738 3279 2792 Polymer Fragment Codes (PF): \*001\* 014 02& 028 039 040 140 147 204 226 228 231 239 240 299 31- 311 331 336 341 359 368 369 392 393 394 456 458 473 476 477 479 48- 52- 53&

532 533 535 541 543 549 58& 623 627 656 688 720

Derwent Registry Numbers: 1408-U

		ė
	•	

① 特許出願公開

# ⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-221121

⑤Int Cl.⁴

識別記号 NCY 庁内整理番号

④公開 昭和63年(1988)9月14日

C 08 G 59/02 59/34 NGY NHU 6609-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

❷発明の名称

エポキシ樹脂

#

②特 願 昭62-53670

**29出 願昭62(1987)3月9日** 

⑫発 明 者 村

孝 明

広島県大竹市玖波4丁目13-5 広島県大竹市玖波6丁目8-5

⑦発 明 者 酒 井 勝 寿 ①出 願 人 ダイセル化学工業株式

大阪府堺市鉄砲町1番地

会社

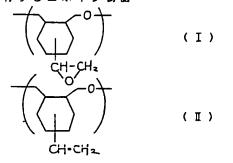
#### 08 **4A 25**

1. 発明の名称

エポキシ樹脂

2. 特許請求の範囲

一分子中に(I)および(II)で表わされる部 分構造を有するエポキシ樹脂



において、宮能基の数の比 - C H - C H<sub>2</sub> / - C H = C H<sub>2</sub>

が平均1、0~4、0であることを特徴とするエポキシ樹脂。

3. 発明の詳細な説明

### (発明の技術分野)

本発明は耐熱性、耐水性、耐候性にすぐれ、かつ分子内の官能基を一定の比率で含有させることにより吸水性を改良したエポキシ樹脂に関するものである。

#### ( 従来技術)

一般的に最も広く使用されているエポキシ樹脂は、ピスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるエピーピス型エポキシ樹脂である。

この樹脂は、液体から固体までの幅広い製品が得られ、常温でポリアミンを用いて硬化できるほど反応性が高い。

しかし、その硬化物は耐水性にすぐれ。強じんであるにもかかわらず、耐候性、電気的性質、が 思いこと、熱変形温度が低いという欠点がある。

IC、LSIまたは超しSIなどの封止用側脂としては、ノボラックフェノールやノボラッククレソール型のエボキシ樹脂が使用されているが、樹脂中に含まれる塩素が電子部品の電気特性を悪

化させることなどが問題となっている。

一方、断環式エポキシ樹脂は、塩素を含まず、 電気特性、耐熱性にすぐれたエポキシ樹脂である。 しかし、現在、製造されている脂環式エポキシ 樹脂は、反応性が低いため、硬化方法も限られている

## (発明が解決しようとする問題点)

特別収-60-161973で提案されたエポキシ樹脂は、耐水性、耐熱性、耐燥性にすぐれ。 ー分子中に

の骨格を1つ以上含み、かつ従来の脂環式エポキシ樹脂に比べ、高い反応性を有し、酸無水物、フェノールアミン硬化が可能である。

しかし、このエポキシ樹脂は硬化物の吸水率が 比較的高いため、半導体封止材などの電気分野用

が平均 1 . 0 ~ 4 . 0 であることを特徴とするエポキシ樹脂」 である。

次に本発明について詳述する。

本発明の(I)および(II)の部分構造を一定の比率で有するエポキシ樹脂は、(II)で表わされる基本構造を有するポリエーテル化合物のピニル基を一郎エポキシ化したものである。

(II)で表わされる基本構造を有するポリエー テル化合物は活性水素を有する化合物と4 - ピニ ルシクロヘキセン1 - オキシド

および他のエポキシ基を 1 個有する化合物 R - C H - C H 2

を触媒存在下に反応させることにより得ることが できる。 としては、十分なものではなかった。

そこで本発明者らは、オキシシクロヘキサン骨格を有するエポキシ樹脂の分子中にピニルシクロヘキサン骨格を導入することにより吸水率が改良されることを見出し本発明に到達した。

#### (発明の構成)

即ち本発明は

「一分子中に(I)および(I)で表わされる部 分構造 \_\_/\_ \_\_\_

を有するエポキシ樹脂において官能基の数の比 - CH - CH<sub>2</sub> / - CH = CH<sub>2</sub>

この反応において、活性水素を有する化合物と 4 - ピニルシクロヘキセン1 - オキシドおよびエポキシ基を1個有する化合物との反応比率を変えることにより分子量を穏々調節することができる。

また、活性水素を有する化合物1分子当たり 4 ーピニルシクロヘキセン1-オキシドおよびエポキシ基を1個有する化合物を合せて2~100 個の割合で反応させるのが望ましい。

その和が100以上では融点の高い固体となり、 実際上は使用できるものとはならない。

4 - ピニルシクロヘキセン1 - オキシドとエポキシ基を、1 個有する化合物は4 - ピニルシクロヘキセン1 - オキシドを1~100%、エポキシ基を1 個有する化合物を99~0%の割合で反応させる。

4 - ピニルシクロヘキセン1 - オキシドが1% 以下ではシクロヘキサン骨格の特徴が出ない。

活性水素を有する化合物としては、アルコール類、フェノール類、カルポン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

触媒の量は種類によって異なるが、出発原料に対してO. 01~10%、好ましくはO. 1~5%の範囲で使用することができる。

反応温度は~20~200℃好ましくは0~1 20℃である。反応は溶媒を用いて行なうこともできる。

このようにして得たビニル基例領を有するポリエーテル化合物を過酸類およびハイドロパーオキ

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶 媒使用の有無や反応過度を調節して行なう。

用いるエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度域は定まる。

好ましいエポキシ化剤である過酢酸についてい えばO~70℃が好ましい。

0 で以下では反応が遅く、70 ででは過酢酸の 分解がおきる。

又、ハイドロパーオキサイドの 1 例であるターシャルプチルハイドロパーオキサイド/モリアデンニ酸化物ジアセチルアセトナート系では同じ理由で 2 0.0~1500が好ましい。

溶媒は原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈に よる安定化などの目的で使用することができる。

過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物などを溶媒として用いることができる。

サイド類のような酸化剤でエポキシ化することにより本発明のエポキシ樹脂を得ることができる。

過酸類としては過半酸、過酢酸、過安息香酸、 トリフルオロ過酢酸等を用いることができる。

このうち特に過酢酸は工業的に安価に入手可能 で、かつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤で ある。

ハイドロパーオキサイド類としては、過酸化水 素、ターシャリプチルハイドロパーオキサイド、 クメンパーオキサイド等を用いることができる。 エポキシルの際には必要に広じて触媒を用いる

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いる ことができる。

たとえば過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカ リや硫酸などの酸を触媒として用い得る。

また、ハイドロパーオキサイドの場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素とあるいは有機酸を過酸化水素と、あるいはモリプデンヘキサカルボニルをターシャリプチルハイドロパーオキサイドと使用して触媒効果を得ることができる。

下式

で表わされる官能基の数の比 - C H - C H<sub>2</sub> / - C H <del>-</del> C H<sub>2</sub>

が平均 1 . 0 ~ 4 . 0 になるようにピニル基の内 5 0 ~ 8 0 %をエポキシ化する。

の比が1.〇未満では硬化物の架橋密度が低く、 4.〇を越えると吸水率が高くなる。

このエポキシ化合物は、不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比を調節することにより合成する。

過酢酸の場合、仕込みモル比をO.5~O.8 にするのが好ましい。

目的化合物は遵縮等の通常の化学工学的手段に よって反応粗波から取り出すことができる。

#### (発明の効果)

このようにして得られた本発明のエポキシ化合物とフェノールノポラック樹脂やその他の硬化剤との硬化物は耐熱性、耐水性、耐候性にすぐれ、かつ吸水性が低いため優れたしSI封止材料として用いることができる。

又コイルの含浸などのエポキシドの従来の用途の代替としても重合度などを自由に調節すること により性能を適合させることができる長所を有し ている。

更にLEDや半導体の封止材料、塗料などの幅 広い用途に適用できる。

以下に実施例をあげてさらに本発明を詳しく説明する。

合成例 1

トリメチロールアロパン134g(1モル)、

て50℃で4時間かけて滴下した。 比(

酒下終了後、さらに50℃で2時間熟成した。 酢酸、酢酸エチル、および過酢酸を除去後、再 び酢酸エチルに溶解し、蒸留水で洗浄した後、酢 酸エチル層を濃縮し、次の構造を有する化合物を 得た。

$$C H_{2} O \leftarrow B$$
  $)_{n1} - H$   $C H_{3} - C H_{2} - C H_{2} O \leftarrow B$   $)_{n2} - H$   $C H_{2} O \leftarrow B$   $)_{n3} - H$   $(n1 + n2 + n3 = 平均 1 5)$ 

ただしBは次式で表わされる。

化学分析よりオキシラン酸素濃度 6 . 2 0 %、ヨウ素価 7 2 . 1、ケン化価 2 0 . 0 であった。
- C H - C H 2 / - C H = C H 2 = 1 . 5 。

4 - ピニルシクロヘキセン-1-オキサイド 1 8 6 0 s ( 1 5 モル)を記合し、B F 3 - エーテラートの 1 0 % 酢酸エチル溶液 4 0 0 s を 5 0 ℃で 4 時間かけて満下した。

得られた反応粗液に酢酸エチルを加えて水洗し、次に酢酸エチル層を濃縮して下式の構造を有する 不飽和化合物19909を得た。

$$CH_{2}O+A)_{n1}-H$$
 $CH_{3}CH_{2}CCH_{2}O+A)_{n2}-H$ 
 $CH_{2}O+A)_{n3}-H$ 
 $(n1+n2+n3= 平均 15)$ 
ただし.A は次式で表わされる。

この化合物 5 0 0 g を酢酸エチル 2 5 0 g に溶解して反応器に仕込み、過酢酸 1 7 2 g (ビニル基に対するモル比 0 . 6 )を酢酸エチル溶液とし

#### 比較合成例

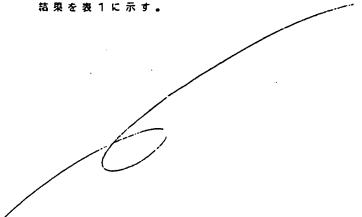
過酢酸の仕込昼を2869(ビニル基に対する モル比1.0)に変えた他は契施例と同様に行な い、下記の構造式を有するエポキシ化合物を得た。

応用例

# 特開昭63-221121(5)

実施例および比較合成例で得たエポキシ化合物 とクレゾールノボラック樹脂(群衆化学製PSF - 4 3 0 0 )、トリフェニルホスフィンを表 1 の ように配合して溶融混錬し、冷却、粉砕してエポ キシ樹脂組成物を得た。

さらに70℃100㎏ノロでプレスし30分か けて170℃まで加熱して前硬化、170℃で4 時間後硬化し吸水率を測定した。



		比较合成例	実 施 例
32	エ ポ キ シ 樹 脂(部)	92.5	105
1 :	フェノールノポラック樹脂(部)		4 5
合	トリフェニルホスフィン(部)		0.75
	吸水率(%)	0.280	0.210

以上のように本発明で得られるエポキシ樹脂は吸水率が改良されて いることが明らかである。

> 特許出額人 ダイセル化学工業株式会社 **弁理士 越 場 陸** 代理人

# 補 正 魯(自発)

昭和62年4月21日

特許庁長官 黒田



- 1. 事件の表示 昭和62年特許額第53670号
- 2. 発明の名称 エポキシ樹脂
- 3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人 郵便番号 590 住 所 大阪府堺市鉄砲町 1 番地

(290) ダイセル化学工業株式会社 名称

> 代表者 久保田

#### 4. 代理人

住所 東京都千代田区霞が関三丁自8番1号 虎の門三井ピル ダイセル化学工業株式会社 特許部内 電話 (507) 3246 (9227) 弁理士 越場

# 5. 補正の対象

明細遊の特許請求の範囲の概 および発明の詳細な説明の概 6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細曲の第3頁の(1)式

に修正する。

(3) 明和書第3頁下から3行目

「ェノールおよびアミン硬化・・・」 に修正する。

(4) 明朝書の第4頁の(I)式

に終正する.

(8) 明瀬豊の第12頃の下から4行目の式

に推正する.

(9) 明和協の第13頁の下から 5行目の式

に准正する。

(5) 明知語の第4頁の(II)式

に修正する。

(6) 明報書の第10頁の(Ⅰ)式

に修正する。

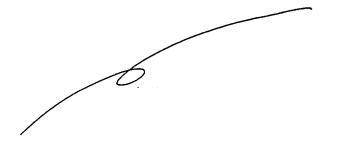
(7) 明報館の第10頁の(II)式

に修正する。

(10) 明細書の第13頁の最下行の式

[-CH=CH2] & [-CH=CH2]

に焦正する.



(11) 明報室の第14項の下から 4行目の式

別抵

2. 特許請求の範囲

ー分子中に((!)および(!!)で表わされる部分協造を有するエポキシ樹脂

において、官能基の比 - CH - CH<sub>2</sub> / - CH <del>-</del> CH<sub>2</sub>

が平均 1 . 0 ~ 4 . 0 であることを特徴とする エポキシ胡撒 .